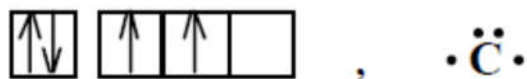


RAPPEL SUR LES HYBRIDATIONS DE L'ATOME DE CARBONE

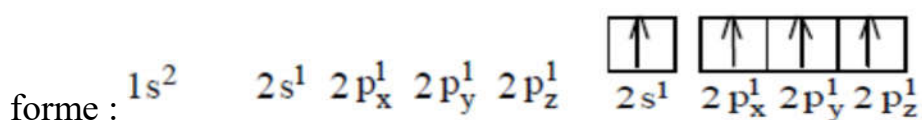
A l'état fondamental le carbone possède la configuration électronique suivante :

6C : $1s^2 2s^2 2p^2$, donc on devrait s'attendre à ce que le carbone soit bivalent



alors que dans la molécule de méthane CH_4 , les 4 liaisons sont identiques.

Pour expliquer ceci on doit songer à l'existence d'un état de valence sous la



Dans cette configuration, on remarque que les quatre électrons célibataires du carbone ne sont pas dans le même état énergétique, l'un est un électron "s" alors que les trois autres sont des électrons du type p. Le carbone devrait alors former trois liaisons orientées selon les trois axes orthogonaux Ox, Oy et Oz avec ses trois orbitales p et une quatrième liaison sans orientation déterminée. Or l'expérience montre que dans la molécule de CH_4 , les 4 liaisons sont identiques et indiscernables. Elles sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par le noyau du carbone.

a) l'hybridation sp^3 du carbone

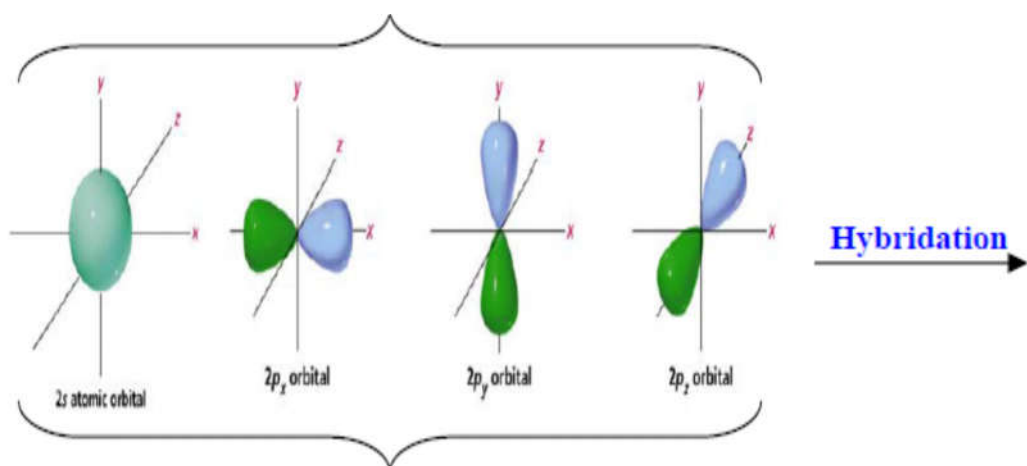




Fig 1 : Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation sp^3

Pour mettre en accord la théorie et l'expérience, on admet que les orbitales s et p ne restent pas distinctes mais elles se réorganisent de façon à ce que l'on obtienne 4 orbitales identiques appelées **orbitales hybrides sp^3** orientées selon 4 axes dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier et se faisant entre eux un angle de $109^\circ 28'$.

La molécule de méthane CH_4 est obtenue par le recouvrement des 4 orbitales sp^3 du carbone et des orbitales "s" de l'hydrogène. On obtient 4 liaisons σ localisées dans des orbitales à symétrie axiale.

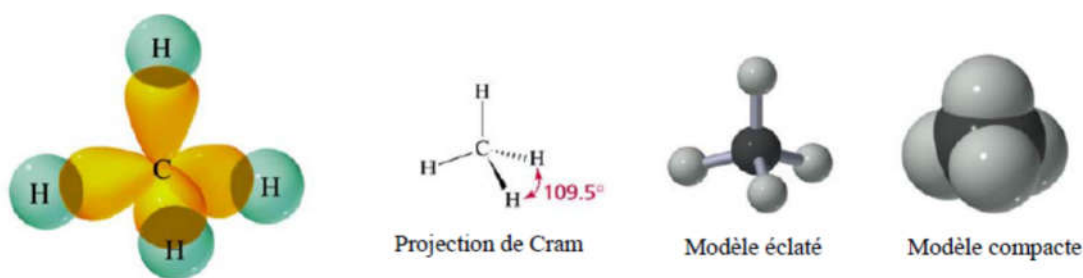
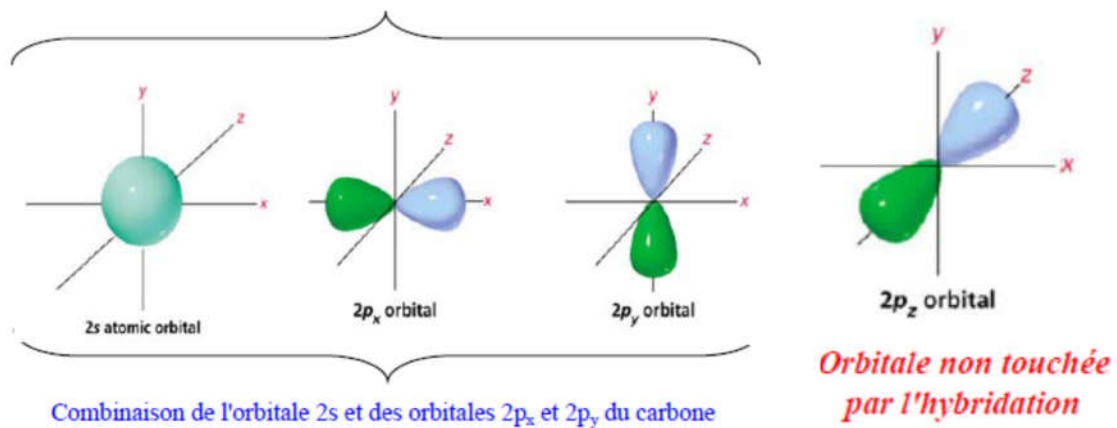


Fig 2 : Formation, représentation spatiale et modèles de la molécule de méthane

b) l'hybridation sp^2 du carbone

Le carbone doublement lié est dans l'état d'hybridation sp^2 . Il s'agit d'une combinaison de l'orbitale 2s et des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ conduisant à trois orbitales hybrides sp^2 .



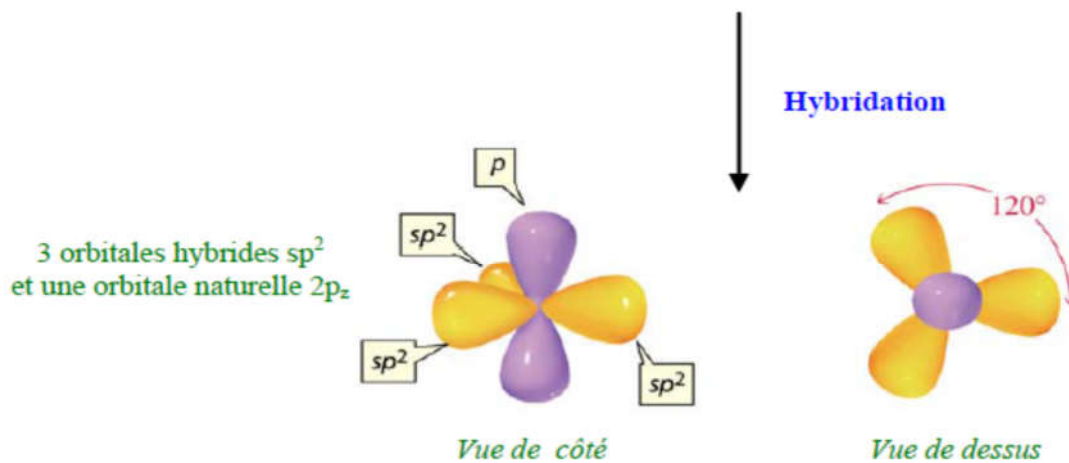


Fig 3 : Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation sp^2

Les 3 orbitales hybrides sp^2 sont coplanaires et forment entre elles un angle de 120°.

L'orbitale p_z leur est orthogonale.

- La molécule d'éthylène associe 2 carbones hybridés sp^2 .

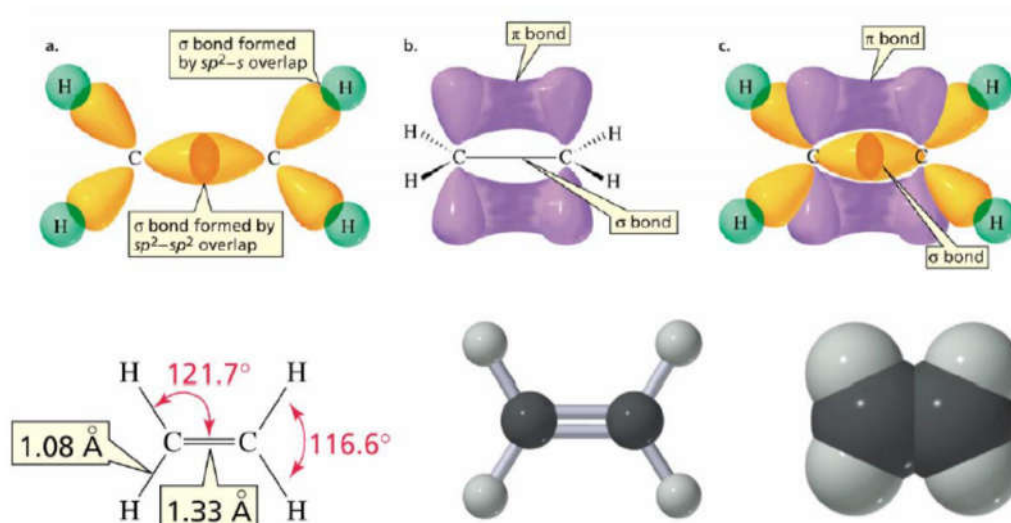


Fig 4 : formation , représentations spatiales et modèles de la molécule d'éthylène

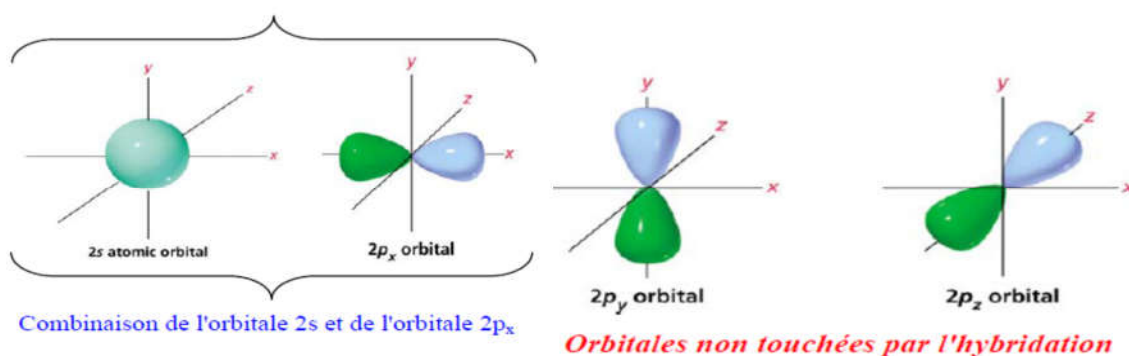
Les orbitales hybrides sp^2 se recouvrent coaxialement en donnant des liaisons σ , les deux orbitales naturelles $2p_z$ donnent par recouvrement latéral une liaison π moins forte que les liaisons σ .

Conséquence : tous les atomes sont coplanaires, la molécule d'éthylène est plane.

La liaison π ne permet pas la rotation des 2 carbones l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de leur liaison.

b) l'hybridation sp du carbone

Le carbone triplement lié est dans l'état d'hybridation sp . La combinaison de l'orbitale s et de l'orbitale $2p_x$ conduit à 2 orbitales hybrides sp dont les axes de révolution se confondent avec celui de l'orbitale p utilisée. Les autres orbitales $2p_y$ et $2p_z$ subsistent avec leur orientation normale.



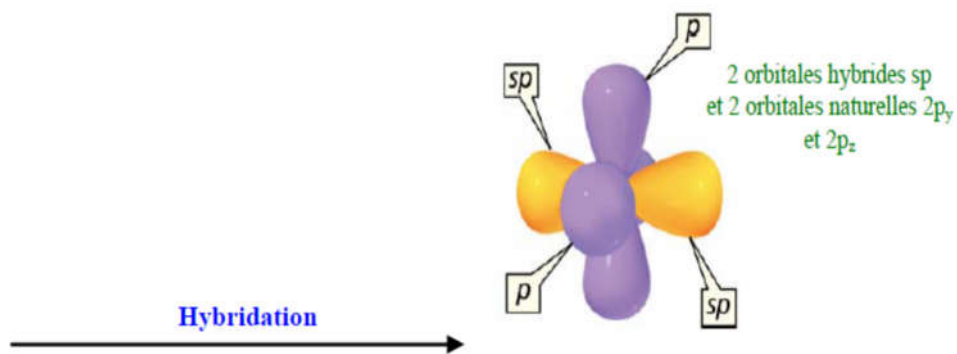


Fig 5 : Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation sp

- La molécule la plus simple associant 2 carbones hybridés sp est celle de l'acétylène.

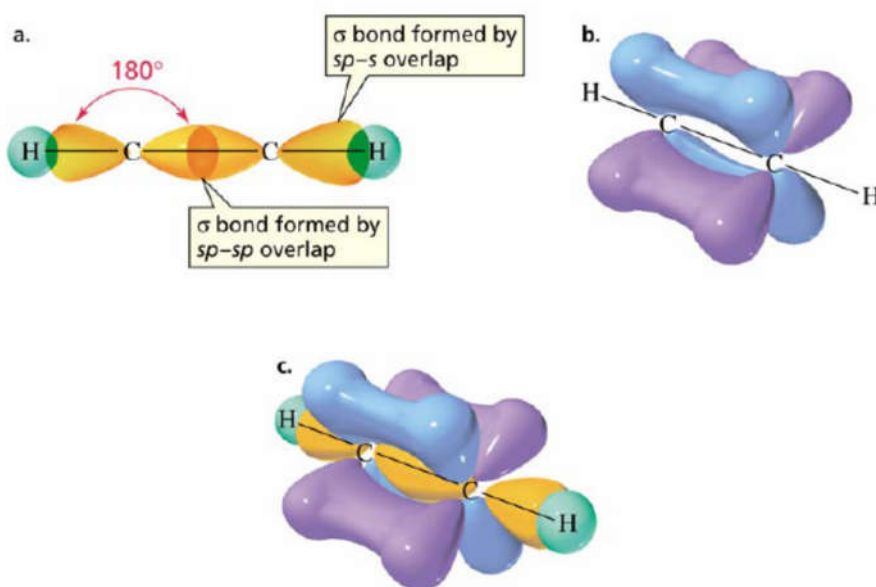


Fig 6 : formation de la molécule d'acétylène

Le recouvrement coaxial des 2 orbitales hybrides sp forme une liaison σ entre les deux carbones.

Les orbitales naturelles $2p_y$ et $2p_z$ se recouvrent latéralement deux par deux et forment deux liaisons π dont les plans de symétrie sont orthogonaux et se coupent selon l'axe de liaison.

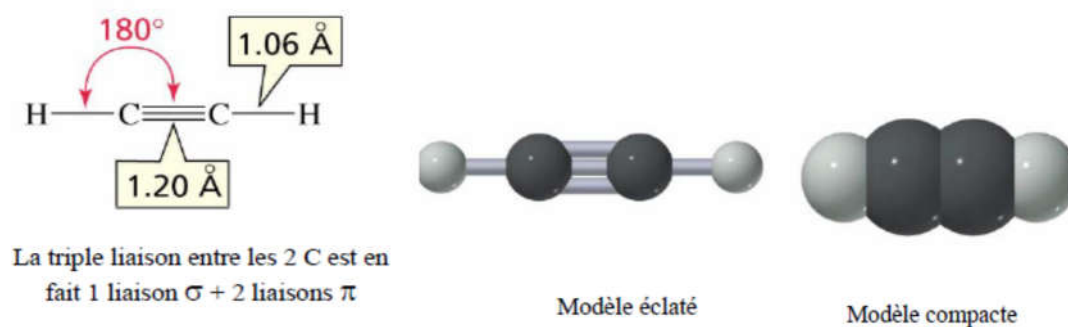


Fig 7 : représentation spatiale et modèles de la molécule d'acétylène

STEREO-ISOMERIE ET ANALYSE CONFORMATIONNELLE

I- ISOMERIE

1) Définition

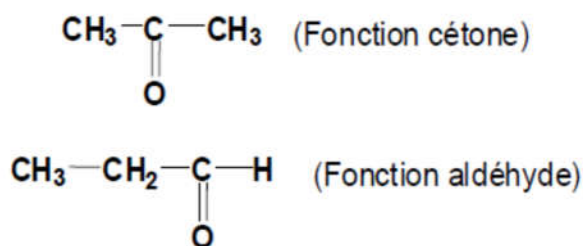
Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute mais dont les molécules sont différentes.

2) Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux. On distingue trois types d'isomérisation :

a) Isomérisation de fonction

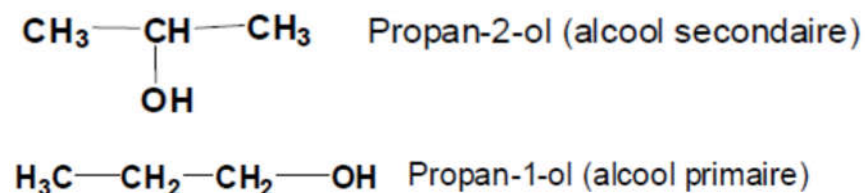
Les isomères diffèrent par la fonction chimique. Exemple C_3H_6O :



b) Isomérisation de position

Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique

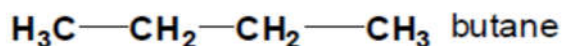
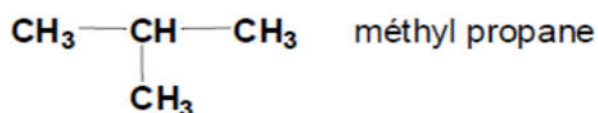
Exemple C_3H_8O :



c) Isomères de chaîne

La disposition des carbones de la chaîne carbonée est différente.

Exemple : C_4H_{10}

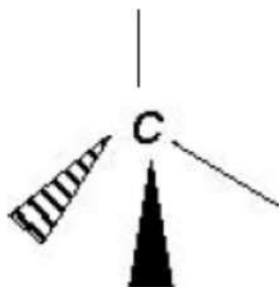


II- REPRESENTATION DES MOLECULES DANS L'ESPACE

En Chimie Organique, bien souvent les atomes de Carbone sont au centre d'un tétraèdre, il convient donc de mettre au point des techniques de représentation de ces molécules.

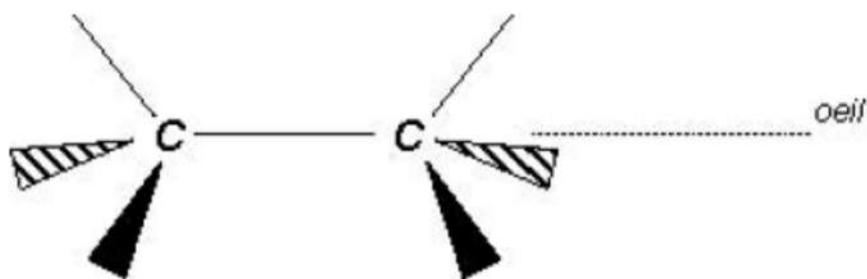
1) Représentation en perspective

Parmi les 4 liaisons de carbone, deux sont situées dans le plan de la figure (représentées par un trait), une est située vers l'avant (représentée par un triangle plein), et une dernière située vers l'arrière (représentée par un triangle hachuré).



2) Représentation de Newman

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone – Carbone.



Le carbone de devant est représenté par un point et le carbone de derrière par un rond, autrement dit les liaisons du premier carbone partent du centre du cercle, et celle du second partent de l'extérieur du cercle.



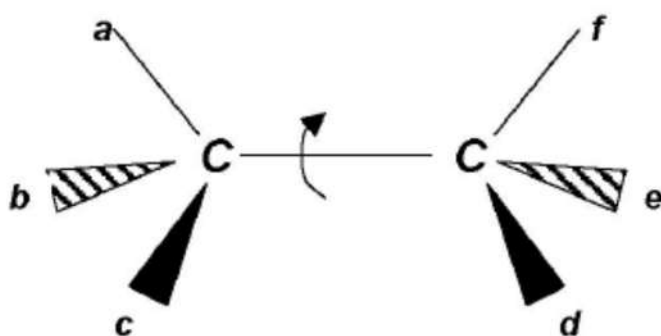
III- STEREOISOMERIE

1) Définition

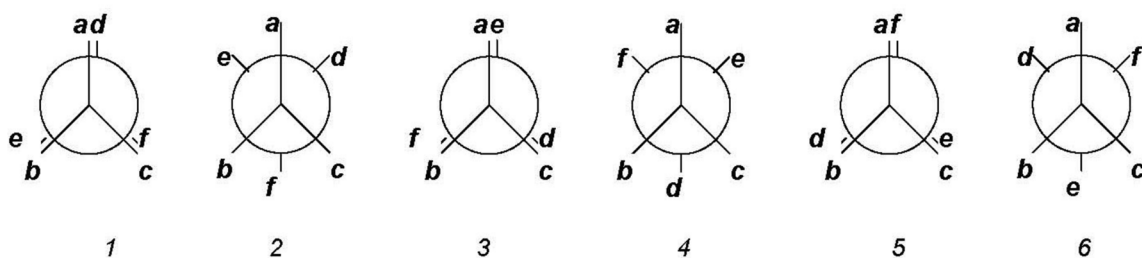
On appelle stéréoisomères, des composés ayant même formule développée plane mais des agencements différents dans l'espace.

2) Notion d'isomères de conformation

Autour d'une liaison simple Carbone - Carbone, il y a libre rotation.



Représentations de Newman



Selon les différentes positions des groupements, on parle de conformations. Ces conformations sont comme des clichés de la molécule à des instants particuliers; les atomes étant en perpétuelle rotation.

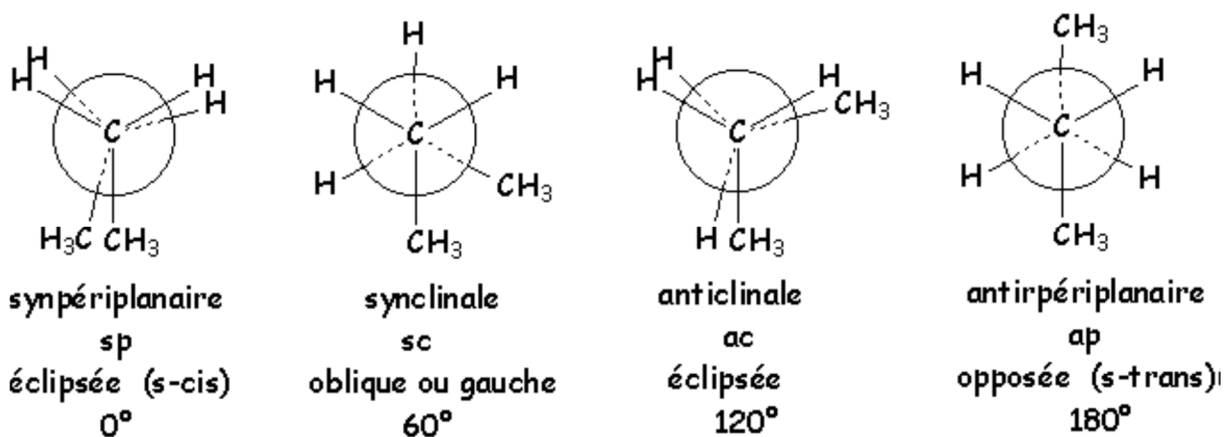
Les conformations 1, 3 et 5 sont appelées conformations éclipsées.

Les conformations 2, 4 et 6 sont appelées conformations décalées.

3) Etude conformationnelle des composés acycliques

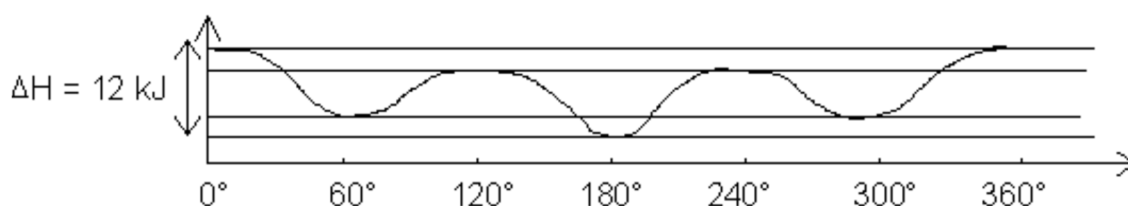
b) Conformations du butane.

Il y a quatre conformations remarquables :



Partant du conformère décalé **I** dans lequel les groupes méthyles sont les plus possibles éloignés l'un de l'autre. Cet arrangement est appelé Anti, est le plus stable parce que l'encombrement stérique y est minimal. La rotation de 60° autour de la liaison C2-C3, conduit à une conformation éclipsée **II** avec deux interactions CH₃-H. Ce rotamère est de 15.9 kJmol⁻¹ plus énergétique que son précurseur anti. Une rotation supplémentaire mène à une nouvelle structure décalée dite gauche **III**, dans laquelle les deux groupes méthyles sont plus proches qu'ils ne l'étaient dans la conformation anti. En raison de

l'encombrement stérique, le conformère gauche est plus énergétique que le conformère anti : la différence est de l'ordre de 3.8 kJmol⁻¹. En tournant encore on arrive à un nouvel arrangement dans lequel les deux méthyles sont éclipsés **IV**. Ce rotamère est le plus énergétique de tous, se situant 18.9 kJmol⁻¹ plus haut dans l'échelle d'énergie que la structure la plus stable, à savoir anti. Une nouvelle rotation produit un autre conformère gauche. L'énergétique de rotation est résumée dans le diagramme d'énergie potentielle suivant :



Le conformère anti, le plus stable, est le plus abondant dans la solution (environ 2% à 25°C).

Son isomère conformationnel de type gauche, moins stable, ne représente que 28%.

4) Etude conformationnelle des composés cycliques (cas du cyclohexane)

Le cyclohexane existe sous la conformation chaise et la conformation bateau

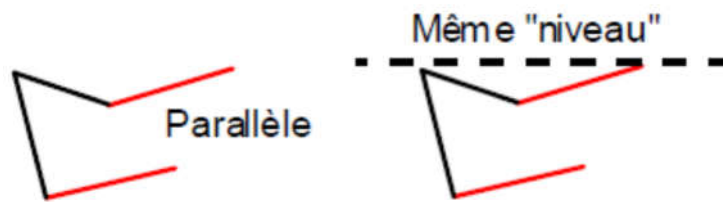


Mais le schéma ci-dessus représente le cyclohexane sans les atomes d'hydrogène. Pour dessiner un cyclohexane en conformation chaise avec les atomes d'hydrogène, il faut procéder de la façon suivante :

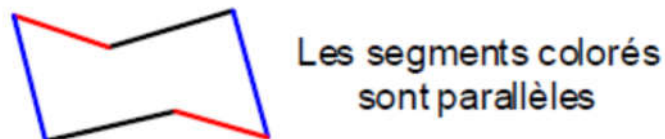
- Tracer 2 segments de droite possédant une extrémité en commun



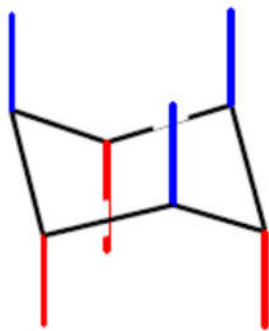
- Tracer 2 segments de droite parallèles. L'extrémité d'un des segments de droite doit arriver au même niveau que l'intersection



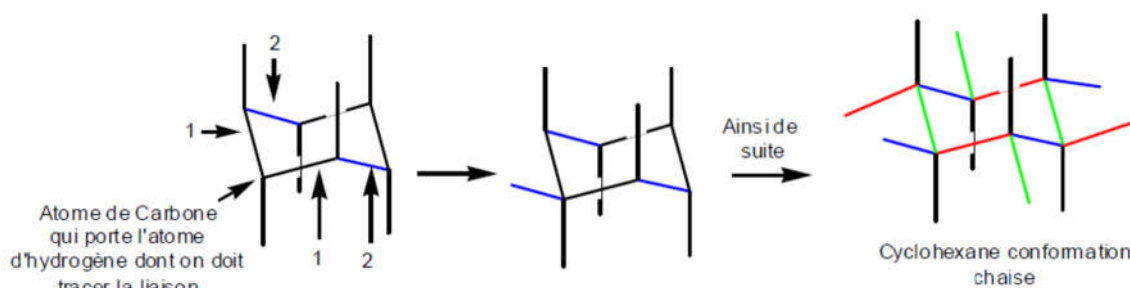
- Tracer 2 segments de droite parallèle aux 2 premiers segments de droite tracés.



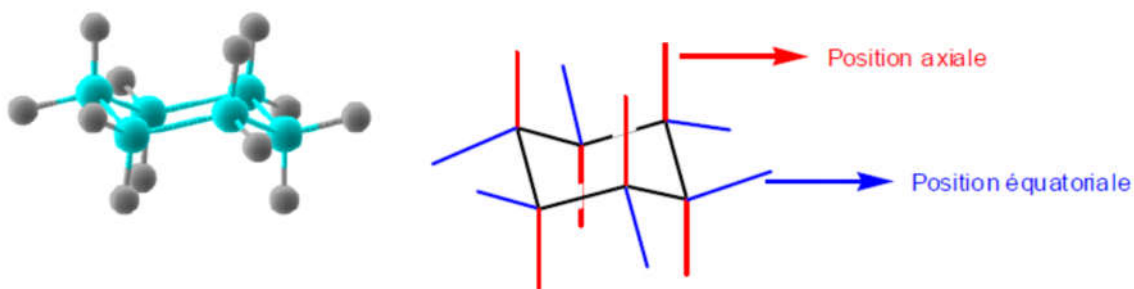
- Tracer verticalement et alternées "haut-bas" les liaisons des atomes d'hydrogène.



- Tracer les liaisons des atomes d'hydrogène parallèlement à la deuxième liaison à partir du carbone qui porte cet atome d'hydrogène.

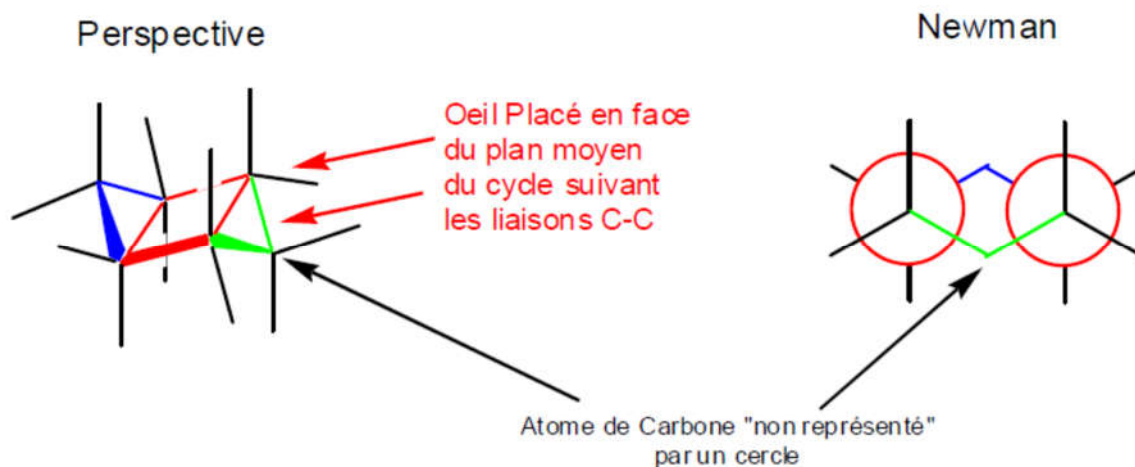


Il est indispensable de savoir que les hydrogènes qui ont été dessinés verticalement sont les atomes d'hydrogène en position dite axiale. Par contre les autres sont en position équatoriale.

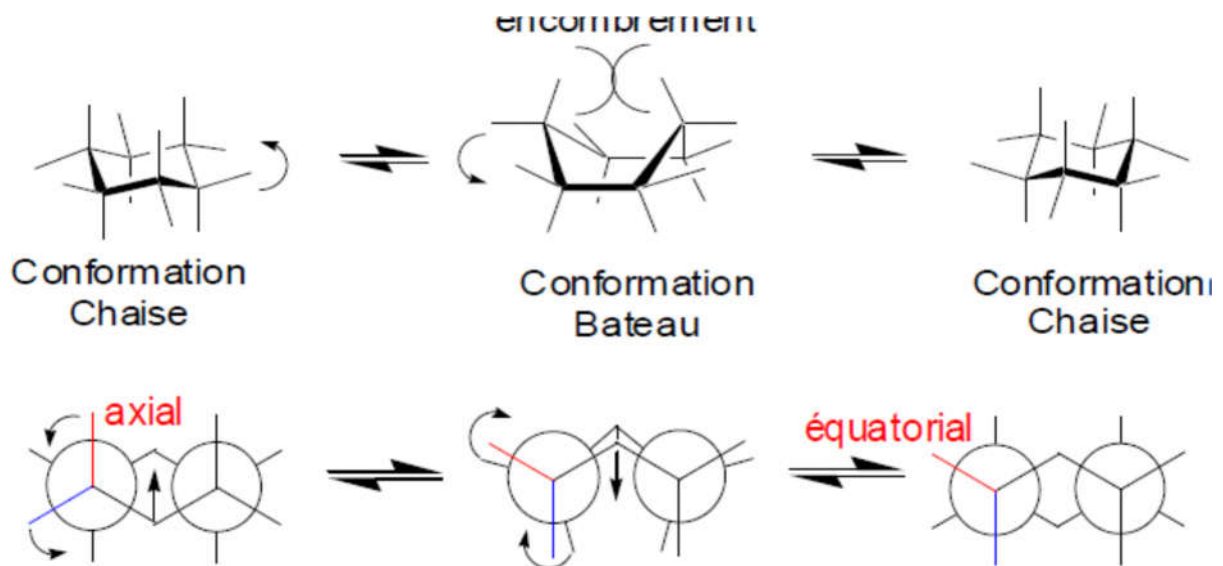


Il est également très important de savoir dessiner le cyclohexane selon la représentation de Newman. Pour cela, il est nécessaire de se placer devant un plan moyen du cycle (il en existe plusieurs) et de représenter ce que l'œil voit suivant l'axe des liaisons carbones-carbones.

Comme précédemment, les atomes de carbones qui appartiennent au plan moyen du cycle sont représentés par des cercles. A partir de ces cercles partent les liaisons hydrogène du cyclohexane. Par contre, les atomes de carbone qui n'appartiennent pas à ce plan moyen ne sont pas "représentés" par des cercles.



Maintenant, il nous est possible de représenter en Newman le passage d'un cyclohexane en conformation chaise à la conformation bateau et de basculer vers une autre conformation chaise à l'aide des deux représentations :



Il est intéressant de noter que :

- Dans la conformation bateau, il existe un encombrement stérique entre les deux positions axiales extrêmes. Ainsi, *la conformation bateau est défavorisée (moins stable) par rapport à la conformation chaise.*
- Les positions axiales sur la conformation chaise deviennent après basculement en conformation bateau puis en l'autre conformation chaise des positions équatoriales (et inversement : les positions équatoriales deviennent des positions axiales).